

SKW 1983413



⑯ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑰ Offenlegungsschrift
⑯ DE 198 34 173 A 1

⑮ Int. Cl. 5:
C 08 F 222/04

C 08 F 220/02
C 08 F 216/12
C 08 F 226/06
C 08 F 220/52
C 04 B 24/26

⑯ Aktenzeichen: 198 34 173.3
⑯ Anmeldetag: 29. 7. 98
⑯ Offenlegungstag: 4. 2. 99

DE 198 34 173 A 1

⑯ Innere Priorität:
197 33 429. 6 01. 08. 97

⑯ Erfinder:
Albrecht, Gerhard, Dr., 83342 Taching, DE;
Leitner, Hubert, Haus, AT; Weichmann, Josef, Dr.,
84568 Pleiskirchen, DE; Kern, Alfred, Dr., 84558
Kirchweidach, DE

⑯ Anmelder:
SKW Trostberg AG, 83308 Trostberg, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑯ Copolymeren auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern
⑯ Es werden Copolymeren auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten, Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, ungesättigten Dicarbonsäureimiden und/oder -amiden sowie vinylischen Monomeren beschrieben und deren Verwendung als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement. Die Copolymeren zeigen auch in Betonmischungen mit extrem niedrigen Wasseranteilen eine hervorragende verflüssigende Wirkung und verzögern auch bei hoher Dosierung den Erhärtungsprozeß nicht.

DE 198 34 173 A 1

1983413

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Copolymeren auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern, Verfahren zu deren Herstellung sowie die Verwendung dieser Copolymeren als Zusatzmittel für hydraulische Bindemittel, insbesondere Zement, zur Verbesserung der Eigenschaften daraus hergestellter Baustoffe im Verarbeitungsprozeß und im erhärteten Zustand.

Es ist bekannt, daß man wäßrigen Aufschlammungen von pulverförmigen anorganischen oder organischen Substanzen, wie Tonen, Porzellanschlicker, Silikatmehl, Kreide, Ruß, Gesteinsmehl, Pigmenten, Talcum, Kunststoffpulvern und hydraulischen Bindemitteln zur Verbesserung ihrer Verarbeitbarkeit, d. h. Knetbarkeit, Streichfähigkeit, Spritzbarkeit, Pumpbarkeit oder Fließfähigkeit, oft Zusatzmittel in Form von Dispergiermitteln setzt. Diese in der Regel ionische Gruppen enthaltenden Zusatzmittel sind in der Lage, Feststoffagglomerate aufzubrechen, die gebildeten Teilchen zu dispergieren und auf diese Weise die Verarbeitbarkeit speziell von hochkonzentrierten Suspensionen zu verbessern. Dieser Effekt wird gezeigt auch bei der Herstellung von Baustoffmischungen, die hydraulische Bindemittel wie Zement, Kalk, Gips oder Anhydrit enthalten, ausgenutzt.

Um diese Baustoffmischungen auf der Basis der genannten Bindemittel in eine gebrauchsfertige, verarbeitbare Form zu überführen, ist in der Regel wesentlich mehr Anmachwasser erforderlich, als für den nachfolgenden Hydrations- bzw. Erhärtungsprozeß notwendig wäre. Der durch das überschüssige, später verdunstende Wasser gebildete Hohlräumeanteil im Baukörper führt zu signifikant verschlechterten mechanischen Festigkeiten und Beständigkeiten.

Um diesen überschüssigen Wasseranteil bei einer vorgegebenen Verarbeitungskonsistenz zu reduzieren und/oder die Verarbeitbarkeit bei einem vorgegebenen Wasser/Bindemittel-Verhältnis zu verbessern, werden Zusatzmittel eingesetzt, die im allgemeinen als Wassereduktions- oder Fließmittel bezeichnet werden. Als derartige Mittel sind vor allem Polykondensationsprodukte auf Basis von Naphthalin- oder Alkylnaphthalinsulfousäuren (vgl. EP-A 214 412) bzw. Sulfonäuregruppen enthaltende Melamin-Formaldehydharz (vgl. DE-PS 16 71 017) bekannt.

Nachteilig bei diesen Zusatzmitteln ist die Tatsache, daß ihre ausgezeichnete verflüssigende Wirkung insbesondere im Betonbau nur über eine kurze Zeitspanne bestehen bleibt. Der Abfall der Verarbeitbarkeit von Betonmischungen ("Slump-loss") in kurzer Zeit kann insbesondere dort zu Problemen führen, wo zwischen Herstellung und Einbau des Frischbetons bspw. bedingt durch lange Förder- und Transportwege, ein großer Zeitraum liegt.

Ein zusätzliches Problem ergibt sich bei der Anwendung derartiger Fließmittel im Bergbau und im Innenbereich (Gipskartonplattentrecknung, Anhydritfließbeschick-Anwendungen, Betonfertigteilherstellung), wo es zur Freisetzung des in den Produkten herstellungsbedingt enthaltenden toxischen Formaldehyds und damit zu beträchtlichen arbeitshygienischen Belastungen kommen kann. Aus diesem Grund wurde auch schon versucht, statt dessen formaldehydfreie Betonfließmittel aus Maleinsäuremonoestern und Styrol, bspw. entsprechend der EP-A 306 449, zu entwickeln. Die Fließwirkung von Betonmischungen kann mit Hilfe dieser Zusatzmittel über einen ausreichend langen Zeitraum aufrecht erhalten werden, jedoch geht die ursprünglich vorhandene, sehr hohe Dispergierwirkung nach Lagerung der wäßrigen Zubereitung des Fließmittels, bedingt durch die Hydrolyse des polymeren Esters, sehr schnell verloren.

Dieses Problem tritt bei polymeren Fließmitteln bestehend aus Copolymeren mit Maleinsäuremonoester-, Maleinsäureamid- bzw. -imid-Strukturen sowie Vinylmonomeren gemäß der EP-A 610 699 nicht auf. Jedoch weisen diese Produkte den Nachteil auf, daß sie unerwünscht hohe Anteile von Luftporen einführen, woraus eine reduzierte Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs resultiert. Um die für die vorgesehene Verwendung der Copolymeren erforderliche optimale Kettenlänge einzustellen, ist außerdem der Einsatz von Molekulargewichtsreglern wie n- und tert.-Dodecylmercaptan bzw. Diisopropylanthogendisulfat unverzichtbar.

Die Verwendung dieser Verbindungen bei der Herstellung der oben genannten Fließmittel ist jedoch mit sehr starken Geruchsbelästigungen verbunden. Das Problem der Einführung unerwünschter hoher Anteile an Luftporen wird bei den in der EP-A 736 553 beschriebenen Copolymeren auf Basis von Oxyalkylenglykol-Alkenylethern und ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten durch hydrophobe Strukturelemente basierend auf Polydimethylsiloxan, Polypropylenglykol-haltigen (Block-)Polymeren und/oder Dicarbonsäureestern behoben. Darüber hinaus ist der Einsatz geruchsbelästigender Molekulargewichtsregler zur Herstellung der Produkte nicht erforderlich. Jedoch weisen derartige Copolymeren, ebenso wie die in der EP-A 610 699 beschriebenen, insbesondere dort nicht die optimalen Eigenschaften auf, wo mit geringstem möglichem Wasseranteil ein besonders dicht gefügter und daher hochfester und hochbeständiger Beton erzeugt werden soll, nämlich in dem zukunftsrichtigen und innovativen Feld des Hochleistungsbetonbaus.

Der vorliegende Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, neue Polymerverbindungen bereitzustellen, welche die genannten Nachteile entsprechend dem Stand der Technik nicht aufweisen, sondern in möglichst geringer Dosierung die Verarbeitbarkeit von hochkonzentrierten Baustoffmischungen praxisgerecht lange aufrechterhalten, ohne den Erhärtungsprozeß zu verzögern und ohne ein Übermaß an Luftporen einzuführen, wobei gleichzeitig auf den Einsatz geruchsbelästigender Stoffe beim Herstellverfahren verzichtet werden kann.

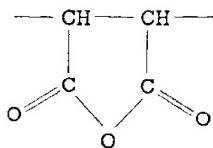
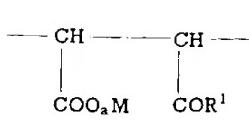
Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß durch Copolymeren gemäß Anspruch 1 gelöst. Es hat sich nämlich überraschenderweise gezeigt, daß die erfindungsgemäßen Produkte auf der Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylenglykol-Alkenylethern wäßrigen Baustoffmischungen ausgezeichnete Verarbeitungseigenschaften verleihen, ohne die Eigenschaften des Baustoffs im erhärteten Zustand negativ zu beeinflussen.

Besonders überraschend war die Tatsache, daß die erfindungsgemäßen Copolymeren auch in Betonmischungen mit extrem niedrigen Wasseranteilen eine hervorragende verflüssigende Wirkung zeigen und auch bei hoher Dosierung den Erhärtungsprozeß nicht verzögern.

Die Copolymeren entsprechend der vorliegenden Erfindung enthalten mindestens vier Baugruppen a), b), c) und d).

Die erste Baugruppe a) stellt ein Dicarbonsäure-Derivat entsprechend der Formel Ia und/oder Ib dar:

DE 198 34 173 A 1



5

10

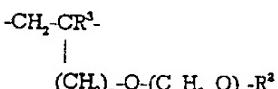
mit folgender Bedeutung für a, M und R¹:

M bedeutet Wasserstoff, ein ein- oder zweiwertiges Metalkation, Ammoniumion, ein organischer Aminrest sowie a = ½ oder 1, je nachdem, ob es sich bei M um ein ein- oder zweiwertiges Kation handelt. Als organische Aminreste werden vorzugsweise substituierte Ammonium-Gruppen eingesetzt, die sich ableiten von primären, sekundären oder tertiären C₁- bis C₂₀-Alkylaminen, C₁- bis C₂₀-Alkanolaminen, C₅- bis C₆-Cycloalkylaminen und C₄- bis C₁₄-Arylaminen. Beispiele für die entsprechenden Amine sind Methylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Methylidethanolamin, Cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Phenylamin, Diphenylamin in der protonierten (Ammonium)Form.

Außerdem bedeutet R¹ ebenfalls O_aM, vorzugsweise aber -O-(C_mH_{2n}O)_p-R², wobei R² = H, ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, der ggf. noch substituiert sein kann, m = 2 bis 4 sowie n = 1 bis 200 sein kann. Die aliphatischen Kohlenwasserstoffe können hierbei linear oder verzweigt sowie gesättigt oder ungesättigt sein. Als bevorzugte Cycloalkylreste sind Cyclopentyl- oder Cyclohexylreste, als bevorzugte Arylreste Phenyl- oder Naphthylreste anzusehen, die insbesondere noch durch Hydroxyl-, Carboxyl- oder Sulfonsäuregruppen substituiert sein können.

Anstelle des oder neben dem Dicarbonsäure-Derivat gemäß Formel Ia kann die Baugruppe a) (Dicarbonsäure-Derivat) auch in cyclischer Form entsprechend Formel Ib vorliegen.

Die zweite Baugruppe b) entspricht der Formel II:



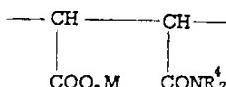
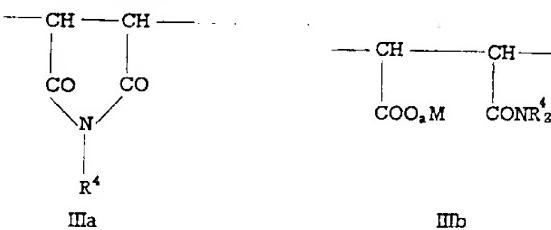
30

35

und leitet sich von Oxyalkylenylglykol-Alkenylethern ab, in der m, n und R² die oben bezeichnete Bedeutung besitzen. R³ bedeutet wiederum Wasserstoff oder einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen, der ebenfalls linear oder verzweigt bzw. auch ungesättigt sein kann. p kann Werte zwischen 0 und 3 annehmen.

Gemäß den bevorzugten Ausführungsformen bedeuten in den Formeln Ia und II m = 2 und/oder 3, so daß es sich um Polyalkylenoxid-Gruppen handelt, die sich von Polyethylenoxid und/oder Polypropylenoxid ableiten. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform bedeutet p in Formel II 0 oder 1, d. h. es handelt sich um Vinyl- und/oder Allylpolyalkylenoxide.

Die dritte Baugruppe entspricht der Formel IIIa und/oder IIIb:



45

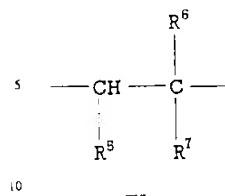
50

55

wobei a und M der obigen Bedeutung entsprechen und R⁴ Wasserstoff, ein aliphatischer ggf. mit Hydroxyl-Gruppen substituierter Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, ein cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ein Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, in welchem ein oder mehrere H-Atome durch die Strukturelemente -COO_aM, -(SO₃)_aM und/oder -(PO₃)_aM₂ substituiert sein können. Außerdem kann R⁴ für die Reste (C_mH_{2n}O)_p-R² und -CO-NH-R² stehen mit der oben genannten Bedeutung für m, n und R².

Die vierte Baugruppe d) entspricht der Formel IV

65



mit R^5 = Wasserstoff, Methyl- oder Methyengruppe, die ggf. substituiert sein kann und unter Einbeziehung von R^7 einen oder mehreren 5- bis 8-gliedrige Ringe (bspw. einen Indenring) bildet, R^6 = Wasserstoff, Methyl- oder Ethylgruppen und R^7 = Wasserstoff, C_1 - bis C_{10} -Alkyl-, C_3 - bis C_8 -Cycloalkyl- oder C_6 -bis C_{14} -Arylest, der ggf. substituiert sein kann. Daneben kann R^7 für die Gruppen - OCOR^4 , - OR^4 , - COOR^4 mit der oben angegebenen Bedeutung für R^6 stehen.

Es ist als erfahrungswesentlich anzusehen, daß die Copolymere 1,0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel II, 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb sowie 1,0 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel IV enthalten.

20 Vorzugsweise bestehen diese Copolymere aus 30 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib, 10 bis 40 Mol-% Baugruppen der Formel II, 3 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb sowie 10 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel IV. Ein besonders bevorzugtes molares Verhältnis der Struktureinheiten (I + III) : (II + IV) liegt bei den erfahrungsgemäßen Copolymeren bei ungefähr 1 : 1.

25 Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfahrungsgemäßen Copolymere zusätzlich noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen I bis IV, Baugruppen auf der Basis von N-Vinylverbindungen, Vinyl- oder Allylsulfonsäuren sowie ggf. substituierte Acryl- bzw. Methacrylamide.

Die Strukturelemente I bis IV können jeweils einheitliche Zusammensetzungen darstellen, sie können aber auch als Gemisch verschiedener Zusammensetzungen vorliegen. So kann z. B. n im Substituenten R^1 der Formel Ia sowie in der Formel II verschiedene Werte in ein und demselben Copolymer annehmen, was in einer besonders bevorzugten Ausführungsform dazu führt, daß sich lange und kurze Alkylenoxid-Sequenzen abwechseln, was besonders positive Eigenschaften auf die anwendungstechnischen Eigenschaften der erfahrungsgemäßen Copolymeren haben kann.

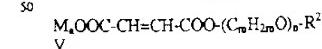
30 Die Anzahl der sich wiederholenden Strukturelemente a) bis d) in den erfahrungsgemäßen Copolymeren ist nicht eingeschränkt, doch hat es sich als vorteilhaft erwiesen, diese Anzahl so einzustellen, daß die Copolymeren ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 200 000 aufweisen, wobei sich die gewünschte Kettenlänge in erster Linie nach der Art des anorganischen Bindemittels (Portlandzement, Anhydrit, Gips usw.) und dem Anwendungsgebiet (Fließbeton, Anhydritestrich etc.) richtet.

35 Die Herstellung der erfahrungsgemäßen Copolymeren kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. Wesentlich ist hierbei, daß man 1 bis 90 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 0,5 bis 80 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,5 bis 80 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids oder -amids und 1,9 bis 90 Mol-% eines vinylischen

40 Monomers mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

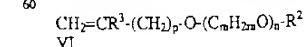
So ist es möglich, die die Baugruppen Ia, IIIa und IIIb bildenden Monomere in vorgebildeter Form einzusetzen oder aber die genannten Strukturelemente während und/oder nach der Polymerisation durch polymeranaloge Umsetzungen aus der Vorstufe Ib zu bilden. Demgegenüber werden die Baugruppen II und IV in der Regel aus den entsprechenden vorgebildeten Monomeren im Prozeß der Polymerisation erzeugt.

45 Als ungesättigtes Dicarbonsäure-Derivat, welches zu Baugruppen der Formel Ia führt, werden vorzugsweise Maleinsäure, Fumarsäure, ein- oder zweiwertige Metallsalze dieser Dicarbonsäuren, wie dem Natrium-, Kalium-, Calcium- oder Magnesiumsalz, deren Ammoniumsalze oder Salze mit einem organischen Aminrest eingesetzt. Als vorzugsweise verwendet Monomere, welche die Einheit Ia bilden, werden Polyalkylenglykolmonoester der oben genannten Säuren verwendet, welche die allgemeine Formel V



aufweisen, mit der bereits angegebenen Bedeutung für a, m, n und R^2 . Die Struktureinheit Ib leitet sich von Maleinsäureanhydrid ab. Die ungesättigten Dicarbonsäure-Derivate, welche zu den Baugruppen der Formel Ia bzw. Ib führen, werden vorzugsweise in einer Menge von 30 bis 60 Mol-% eingesetzt.

55 Die zweite erfahrungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe b) in die erfahrungsgemäßen Copolymeren stellt einen Oxyalkylenglykol-Alkenylether dar, der vorzugsweise in einer Menge von 10 bis 40 Mol-% eingesetzt wird. Bei den bevorzugten Oxyalkylenglykol-Alkenylethern entsprechend der Formel VI

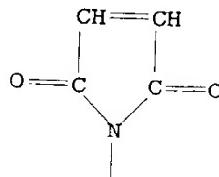


65 weisen p, m, n, R^2 und R^3 die oben genannte Bedeutung auf. Als besonders vorteilhaft hat sich hierbei die Verwendung von Methylpolyethylenglykolmonovinyl- und -allylethern zur Steuerung der Kettenlänge erwiesen ($p = 0$ bzw. 1, $m = 2$).

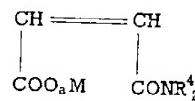
Als dritte erfahrungswesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe c) werden vorzugsweise 3 bis 30 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids und/oder -amids eingesetzt. Die Struktureinheit III kann erfahrungsgemäß hierbei sowohl als 5-gliedriges, vorzugsweise substituiertes, cyclisches Imid (IIIa), aber auch als offenkettiges Carbonsäure-

DE 198 34 173 A 1

monoamid eines primären oder/und sekundären Amins (VIIb) vorliegen. Diese Struktur kann bereits durch die Natur der entsprechenden Monomere entsprechend VII vorgegeben sein:



VIIa



VIIb

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

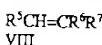
mit der oben angegebene Bedeutung für a, M und R⁴.

Beispiele für derartige Monomere sind N-Phenylmaleinimid, N-(2,6-Dimethylphenyl)-maleinimid, N-Hydroxyethyl-maleinimid, N-(4-Sulfonylphenyl)-maleinimid (VIIa), N-Phenylmaleinsäuremonoamid, N-(4-Sulfonylphenyl)maleinsäuremonoamid, N-(3,6-Disulfonaphthalin-1)-maleinsäuremonoamid und N,N-(Dimethoxyethyl)-maleinsäuremonoamid (VIIb).

Die Struktur entsprechend VIIa und/oder VIIb kann jedoch auch erst im Verlauf des erfundungsgemäßen Verfahrens durch Umsetzung von primären Amingruppen tragenden Verbindungen mit einer Anhydrid-Gruppe gemäß b zur Struktur IIIa weiterreagieren. Werden sekundäre Amine in diesem "in situ"-Prozeß eingesetzt, so bleibt die Reaktion auf der Stufe des Monoamids gemäß Struktur IIIb stehen, was in vielen Fällen sogar erwünscht ist. Beispiele für derartige primäre und sekundäre Amine sind: n-Butylamin, 2-Ethylhexylamin, n-Laurylamin, Glutaminsäure, Glycin, Sulfanilsäure, Taurin, Phosphansäure, 1-Amino-3,6-naphthalindisulfinsäure, Cyclohexylamin, Dibutylamin, Bis-(2-methoxyethyl)-amin u. a.

Als vierte wesentliche Komponente zur Einführung der Baugruppe d) handelt es sich vorzugsweise um solche Monomere, die eine hohe Tendenz zur Copolymerisation mit elektronenarmen Acceptormonomeren wie Maleinsäureanhydrid haben. Beispiele für solche Monomere sind Ethylen, Propylen, n-Butylen, Isobuten, Diisobuten, Cyclohexen, Styrol, α-Methylstyrol, Inden, 4-Methoxy-styrol, 4-Methylstyrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Methylvinylether, Ethylvinylether, Dicyclopentadien u. a.

Daneben können auch Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Butylacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure u. a. Monomere der allgemeinen Formel VIII verwendet werden:



wobei R⁵, R⁶ und R⁷ die unter IV angegebene Bedeutung besitzen können. Die Monomere der Struktur VIII können ggf. auch als Gemisch eingesetzt werden.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden noch bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomere entsprechend der Formeln V bis VIII Monomere auf Basis von N-Vinylverbindungen, Vinyl- oder Allylsulfinsäuren sowie ggf. substituierte Acryl- bzw. Methacrylamide zum Aufbau der erfundungsgemäßen Copolymeren verwendet. Beispiele für derartige Verbindungen sind N-Vinylpyrrolidon, Allylsulfinsäure, Methallylsulfinsäure, Vinylsulfinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfinsäure usw.

Die Copolymeren entsprechend der vorliegenden Erfahrung können nach den üblichen Methoden hergestellt werden. Ein besonderer Vorteil besteht darin, daß man erfundungsgemäß ohne Lösemittel oder aber in wäßriger Lösung arbeiten kann. In beiden Fällen handelt es sich um drucklose und daher sicherheitstechnisch unbedenkliche Reaktionen.

Wird das Verfahren in wäßriger Lösung durchgeführt, so erfolgt die Polymerisation bei 20 bis 100°C mit Hilfe eines üblichen Radikalstarters, wobei die Konzentration der wäßrigen Lösung vorzugsweise auf 20 bis 50 Gew.-% eingestellt wird. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform kann die radikalische Polymerisation hierbei im sauren pH-Bereich durchgeführt werden, insbesondere bei einem pH-Wert zwischen 4,0 und 6,5, wobei auf die herkömmlichen Initiatoren wie H₂O₂ zurückgegriffen werden kann, ohne daß es zu einer befürchteten Etherabspaltung kommt, wodurch die Ausbeute sehr stark beeinträchtigt würde.

Beim erfundungsgemäßen Verfahren wird vorzugsweise so gearbeitet, daß das ungesättigte Dicarbonsäure-Derivat vorgelegt wird und die übrigen Monomeren zusammen mit dem Polymerisationsinhibitor zudosiert werden, sobald die erforderliche Reaktionstemperatur in der Vorlage erreicht ist.

Separat zugegeben werden die Polymerisations-Hilfsmittel, welche die Aktivierungsschwelle des vorzugsweise peroxidischen Initiators senken können, so daß die Copolymerisation bei relativ niedrigen Temperaturen ablaufen kann.

Werden als ungesättigte Dicarbonsäure-Derivate die bevorzugten Polyalkylenlykohomonester der allgemeinen Formel V eingesetzt, so ist es erfundungsgemäß auch möglich, diese zuerst in der Vorlage durch Umsetzung der ungesättigten Dicarbonsäure mit den Polyalkylenoxiden intermedial herzustellen. Ebenso ist es möglich, die zur Einführung der Baugruppe c) erforderlichen Dicarbonsäureimide und/oder -amide entsprechend der allgemeinen Formel VIIb gesondert intermedial herzustellen und diese dem ungesättigten Dicarbonsäure-Derivat ggf. zusammen mit den übrigen Monomeren zuzusetzen.

Die Art der verwendeten Polymerisationsinitiatoren, -aktivatoren und sonstigen Hilfsmittel, wie z. B. Molekulargewichtsregler, ist relativ unproblematisch, d. h. als Initiatoren kommen die üblichen Radikalstarter zum Einsatz, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, tert. Butylhydroperoxid, Dibenzoylperoxid, Lau-

roylperoxid, Dicyclohexylperoxodicarbonat, tert. Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert. Butylperbenzoat, Natriumperoxid, 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)-dihydrochlorid, Azobis-(isobutyronitril), Azobis-(2-methylvaleronitril), Azobis-(cyclohexanecarbonitril) usw. Kommen Redoxsysteme zum Einsatz, so werden oben genannte Initiatoren mit reduzierend wirkenden Aktivatoren kombiniert. Beispiele für derartige Reduktionsmittel sind Fe(II)-salze, Natriumhydroxymethansulfat-Dihydrat, Alkalimetallsulfite und -metabisulfite, Natriumbiphosphat, Hydroxylaminhydrochlorid, Thioharnstoff usw.

Als Polymerisationsbeschleuniger oder Aktivatoren kommen Natriumbisulfit, Ascorbinsäure oder Schwermetallsalze und als Molekulargewichtsregler schwefelfreie Verbindungen wie Allylverbindungen, Aldehyde und phosphorhaltige Komponenten zum Einsatz.

Ein besonderer Vorteil der erfundungsgemäßen Copolymeren ist die Tatsache, daß sie auch ohne Lösemittel hergestellt werden können, was mit Hilfe der üblichen radikalischen Starter bei Temperaturen zwischen 60 und 150°C erfolgen kann. Diese Variante kann aus wirtschaftlichen Gründen insbesondere dann angewendet werden, wenn die erfundungsgemäßen Copolymeren in wasserfreier Form direkt ihrer erfundungsgemäßen Verwendung zugeführt werden sollen, weil dann eine aufwendige Abtrennung des Lösemittels, insbesondere des Wassers, bspw. durch Sprühtrocknung entfallen kann.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform werden die erfundungsgemäßen Copolymeren nach der Polymerisation mit Wasser verdünnt und durch Zugabe von Lauge neutralisiert.

Die erfundungsgemäßen Copolymeren eignen sich hervorragend als Zusatzmittel für wässrige Suspensionen, insbesondere auf Basis von anorganischen Bindemitteln, wie z. B. Zement, Kalk, Gips, Halbhydrat und Anhydrit. Hierbei werden sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,05 bis 3 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels, eingesetzt. Die Copolymeren besitzen hierbei eine ausgezeichnete und langanhaltende verflüssigende Wirkung, ohne hohe Anteile von Luftporen in die entsprechende Bindemittelmischung einzuführen und ohne hierbei Einbuße bei der Festigkeit und Beständigkeit des erhärteten Baustoffs hinnehmen zu müssen. Besonders geeignet sind die erfundungsgemäßen Copolymeren für Suspensionen mit geringem Wassergehalt, bspw. für Suspensionen mit einem Wassergehalt von 15 bis 45 Gew.-% bezogen auf den Anteil an anorganischem Bindemittel.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1

In einem 2500 ml Doppelwandreaktionsgefäß mit Thermometer, Rührer, Rückflußkühler und zwei Eingängen für separate Zuläufe wurden 763,3 g (0,413 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 1 850 g/Mol) vorgelegt und mit 9,8 g (0,100 Mol) Maleinsäureanhydrid unter Röhren vermischt. Die eingeschlossene Luft wurde durch 30 minütiges Einleiten von Stickstoff entfernt und der Kolbeninhalt auf 105°C erwärmt.

In einem separaten heizbaren und ruhrbaren Zulaufgefäß (Zulauf 1) wurde gleichzeitig eine Mischung aus 763,3 g (0,413 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 1 850 g/Mol), 69,8 g (0,279 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monocallylether (MW 250 g/Mol) und 38,1 g (0,165 Mol) Sulfanilsäure-Natriumsalzhydrat bereitet, zu welcher bei einer Temperatur von 65°C 203,9 g (2,079 Mol) Maleinsäureanhydrid unter Röhren eingetragen wurden (Bildung der Monomerkomponente VIIb). Nach Spülung mit Stickstoff wurde diese Mischung sowie eine zweite Mischung bestehend aus 287,2 g (2,758 Mol) Styrol, 12,2 g Azobis-(isobutyronitril) und 2,5 g 1,1-Azobis-(cyclohexancarbonitril) (Zulauf 2) kontinuierlich über einen Zeitraum von 60 Minuten in den Reaktor dosiert.

Nach Beendigung der Zugabe wurde das Reaktionsgemisch auf 115°C erwärmt und weitere 60 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Reaktionstemperatur auf 140°C erhöht und 120 Minuten zur Vervollständigung der Veresterung und Imidbildung geführt.

Die klare, orange gefärbte Polymerschmelze wurde unter weiterem Rühren auf 115°C abgekühlt, mit 63 g Diisobutylphthalat versetzt, weiter auf 50°C abgekühlt, mit 2 500 ml Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge auf einen pH-Wert von 6,5 gestellt.

Es wurde eine gelborange gefärbte trübe Lösung erhalten, die einen Feststoffgehalt von 34,7 Gew.-% aufwies.

Beispiel 2

Es wurde analog Beispiel 1 verfahren, jedoch mit folgender Zusammensetzung der Zuläufe 1 und 2:

Zulauf 1:

763,3 g (0,413 Mol) Methylpolyethylenglykol (MW 1 850 g/Mol)
31,2 g (0,125 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monocallylether (MW 250 g/Mol)

55 28,6 g (0,165 Mol) N-Phenylmaleimid
212,0 g (2,162 Mol) Maleinsäureanhydrid
Zulauf 2:

290,3 g (2,787 Mol) Styrol
12,2 g Azobis-(isobutyronitril)

60 2,5 g Azobis-(cyclohexancarbonitril)
Die rotbraun gefärbte Polymerschmelze wurde mit 63 g Diisobutylphthalat versetzt, verdünnt und neutralisiert.
Es wurde eine trübe gelblich gefärbte Zubereitung mit einem Feststoffgehalt von 34,3 Gew.-% erhalten.

Beispiel 3

65 Beispiel 1 wurde wiederholt, jedoch wurde 97,7 g (0,279 Mol) Methylethylenglykol-Monovinylether (MW 350 g/Mol) statt des im Beispiel 1 verwendeten Allylethers (MW 250 g/Mol) eingesetzt. Darüber hinaus wurde der Vinylether im Gemisch mit Styrol im Zulauf 2 dosiert und nicht wie der Allylether im Beispiel 1 im Zulauf 1. Das dunkel-

DE 198 34 173 A 1

braune Polymer wurde in der Abkühlphase mit 64 g Diisobutylphthalat versetzt, mit Wasser verdünnt und mit NaOH neutralisiert.

Das trübe, bräunlich gefärbte Endprodukt enthielt 33,8 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 4

Es wurden 1.318,1 g (0,7125 Mol) Methylpolyethylenlykol (MW 1.850 g/Mol) und 118,8 g (0,2376 Mol) Methylpolyethylenlykol (MW 500 g/Mol) vorgelegt und mit 219,9 g (2,243 Mol) Maleinsäureanhydrid vermischt. Nach 30 minütiger Stickstoffspülung wurde der Kolbeninhalt auf 105°C erwärmt und aus einem separaten Zulauf eine Mischung aus

223,8 g (2,149 Mol) Styrol 10

179,1 g (0,716 Mol) Methylpolyethylenlykol-Monoallylether (MW 250 g/Mol)

13,1 g Azobis-(isobutyronitril) und

2,7 g Azobis-(cyclohexancarbonitril)

über einen Zeitraum von 2 Stunden zudosiert. Nach Beendigung der Zugabe wurde die Temperatur auf 115°C erhöht und weitere 60 Minuten bei dieser Temperatur zur Vervollständigung der Polymerisation gerührt.

Anschließend wurde eine Mischung aus 35,9 g (0,270 Mol) Di-(2-methoxyethyl)amin und 63,3 g Diisobutylphthalat über einen Zeitraum von 30 Minuten zugegeben und die Temperatur auf 140°C erhöht. Nach Erreichen dieser Temperatur wurde noch 2 Stunden zur Vervollständigung der Ester- und Monoamidbildung gerührt. Nach Abkühlen auf 50°C wurde mit Wasser verdünnt und mit verdünnter Natronlauge ein pH-Wert von 6,5 eingestellt.

Erhalten wurde eine Bernsteinfarben gefärbte Emulsion mit 34,9 Gew.-% Feststoff. 20

Beispiel 5

Beispiel 4 wurde wiederholt mit 160,2 g (0,237 Mol) eines einseitig methylveresterten Blockcopolymersates aus Ethylenoxid und Propylenoxid (molarer Anteil 10 : 3, MW 675 g/Mol), welches anstelle des Methylpolyethylenlykol (MW 500 g/Mol) in Beispiel 4 eingesetzt wurde. 25

Erhalten wurde eine Emulsion mit 36,0 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 6

Es wurde verfahren wie in Beispiel 4 beschrieben, jedoch wurde die Styrolmenge auf 150,4 g (1,444 Mol) reduziert zugunsten von zusätzlich 78,4 g (0,705 Mol) N-Vinylpyrrolidon.

Das hellbraune Endprodukt wies 34,1 Gew.-% Feststoff auf.

Beispiel 7

800 g (0,800 Mol) Methylpolyethylenlykol-Monovinylether (MW 1.000 g/Mol) 30
100 g (0,200 Mol) Methylpolyethylenlykol (MW 500 g/Mol) und 257,4 g (2,625 Mol) Maleinsäureanhydrid wurden vorgelegt, mit Stickstoff gespült und auf 95°C erwärmt.

Anschließend wurde eine Mischung aus

26 g (0,250 Mol) Styrol

950 g (0,950 Mol) Methylpolyethylenlykol-Monovinylether (MW 1.000 g/Mol) und

21 g Azobis-(2-methylbutyronitril)

über einen Zeitraum von 2 Stunden zudosiert. Das Reaktionsgemisch wurde noch 2 Stunden nach Zugabeende bei 95°C gerührt. 45

Anschließend wurden

56,4 g (0,423 Mol) Di-(2-methoxyethyl)amin und 65 g Düsobutylphthalat

zugesetzt und die Temperatur auf 125°C erhöht. Es wurde noch 2 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach Abkühlung auf 50°C wurde verdünnt und neutralisiert.

Es verblieb eine hellbraune Zubereitung mit 39,9 Gew.-% Feststoff. 50

Beispiel 8

Es wurde wie unter Beispiel 7 verfahren, jedoch wurden 880 g (0,800 Mol) Methylpolyethylenlykol-Monoallylether (MW 1.100 g/Mol) anstelle des Vinylathers in der Vorlage und 1.045 g (0,950 Mol) Methylpolyethylenlykol-Monoallylether (MW 1.100 g/Mol) anstelle des Vinylathers im Zulauf eingesetzt. Die Initiatormenge musste auf 43,5 g erhöht werden. 55

Erhalten wurde ein hellbraun gefärbtes Produkt mit 43,2 Gew.-% Feststoff.

Beispiel 9

Nach dem im Beispiel 4 beschriebenen Verfahren wurde ein Polymer synthetisiert, wobei in der Nachreaktion statt Di-(2-methoxyethyl)amin Cyclohexylamin in einer Menge von 37,7 g (0,380 Mol) eingesetzt wurde.

Das rotbraun gefärbte Endprodukt enthält 36,1 Gew.-% Feststoff. 65

Beispiel 10

Statt Di-(2-methoxyethyl)amin im Beispiel 4 wurden 91,0 g (0,182 Mol) Methylpolyethylenglykol-Monoamin (MW 500 g/Mol) zur polymeranalogen Imrbildung verwendet.

5 Das hellorange wässrige Endprodukt wies einen Feststoffgehalt von 35,0 Gew.-% auf.

Vergleichsbeispiel 1

Handelsübliches Betonfließmittel "Melment L 10" auf Basis eines sulfonierten Melamin-Formaldehyd-Polykondensa-
10 tes.

Vergleichsbeispiel 2

Kommerziell erhältliches Fließmittel "Liquiment N" auf Basis eines Naphthalinsulfonsäure-Formaldehyd-Polykon-
15 densates.

Vergleichsbeispiel 3

Nach dem in der EP-A 306 449 beschriebenen Verfahren (Beispiel 1) wurde ein Copolymerisat aus Methylpolyethy-
20 lenglykol-Monomaleinat und Styrol synthetisiert.

Vergleichsbeispiel 4

Nach EP-A 610 699 (Beispiel 7) wurde ein Copolymer aus Methylpolyethylenlykohol (MW 500 g/Mol), Maleinsäure-
25 anhydrid, das in einer polymeranalogen Reaktion teilweise mit Cyclohexylamin umgesetzt wurde, und Styrol hergestellt.

Vergleichsbeispiel 5

Copolymer aus Maleinsäureanhydrid, Methylpolyethylenlykoholmonovinylether (MW 500 g/Mol) und Polypropylene-
30 glykol-bis(maleinamidsäure) gemäß EP-A 736 553, Beispiel 1.

Die wässrigen Copolymer-Zubereitungen wurden einer vergleichenden Prüfung als Fließmittel für zementhaltige Fest-
stoffSuspensionen (Mörtel, Beton) unterzogen, um ihre gegenüber herkömmlichen Produkten verbesserten Eigenschaf-
ten nachzuweisen:

Anwendungsbeispiel 1

45 450 g Portlandzement (CEM I 42,5 R, Mannersdorf) wurden mit 1 350 g Normensand (Grobanteil : Feinanteil = 2 : 1)
und 225 g Wasser, welches die erfahrungsgemäßen bzw. die Vergleichsprodukte in gelöster Form enthielt, normgerecht
angemischt. Unmittelbar nach Herstellung der Zementmörtel erfolgte die Bestimmung des Ausbreitmaßes sowie dessen
40 zeitliche Veränderung über einen Zeitraum von 90 Minuten. Darüber hinaus wurde der Luftgehalt in der Mischung zu
Beginn der Messung ermittelt. Die Ergebnisse dieser Prüfungen zeigt Tabelle 1.

45

50

55

60

65

DE 198 34 173 A 1

Tabelle 1

Ergebnisse der Zementmörtelprüfung ($W/Z = 0,50$)

Zusatzmittel	Dosierung (Gew.-%) ¹⁾	Ausbreitmaß in cm nach							Luft (Vol-%)
		0 min	15 min	30 min	45 min	60 min	75 min	90 min	
Bsp. 1	0,25	26,0	25,0	24,4	23,9	22,8	21,6	20,3	2,7
Bsp. 2	0,25	27,4	26,9	26,0	25,0	23,8	22,0	19,9	2,3
Bsp. 3	0,25	26,7	25,7	24,9	24,0	23,5	22,8	21,9	4,0
Bsp. 4	0,25	27,3	26,6	25,7	25,1	24,1	23,0	21,7	2,3
Bsp. 5	0,25	25,9	25,0	24,6	24,0	23,6	22,6	20,9	2,0
Bsp. 6	0,25	27,8	26,5	26,0	25,3	24,7	23,8	22,9	2,4
Bsp. 7	0,25	25,3	26,0	26,0	25,3	24,6	23,9	23,0	5,0
Bsp. 8	0,25	27,0	26,4	25,7	24,9	23,9	23,0	22,0	3,2
Bsp. 9	0,25	25,1	24,0	23,1	22,3	21,5	20,5	19,7	4,3
Bsp. 10	0,25	26,9	26,8	26,0	25,1	24,0	23,2	22,0	4,4
Vgl. 1	0,50	19,9	17,4	14,8	-	-	-	-	2,0
Vgl. 2	0,50	20,7	18,3	16,0	15,0	-	-	-	3,1
Vgl. 3	0,25	19,8	19,0	18,1	17,4	16,3	15,3	-	4,0
Vgl. 4	0,25	22,1	20,4	19,7	18,6	18,0	16,7	15,7	8,6

¹⁾ Polymerfeststoff auf das Zementgewicht bezogen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Anwendungsbeispiel 2

Normgemäß wurden in einem Betonwangsmischer 5,3 kg Portlandzement (CEM I 42,5 R, Kiefersfelden) mit 33,0 kg Zuschlägen (Sieblinie 0 bis 32 mm) und 2,65 kg Wasser (abzüglich des Wassers aus dem Zusatzmittel) vermischt. Die wässrigen Lösungen der erfindungsgemäßen Copolymeren bzw. der Vergleichsprodukte wurden zugesetzt und 10 bzw. 40 Minuten nach Zugabe des Fließmittels erfolgte die Bestimmung des Ausbreitmaßes nach DIN 1048 (Doppelbestimmung).

Im Anschluß an die Messung des 10 min-Ausbreitmaßes wurden die Frischbetone in Formen gefüllt, 10 Sekunden verdichtet und 24 Stunden bei 20°C gelagert. Von den erhaltenen Prüfkörpern (15 × 15 × 15 cm Kantenlänge) wurde die Druckfestigkeit sowie der Luftporenanteil über die Dichte dieser Prüfkörper ermittelt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

Betonprüfung bei W/Z = 0,50

5	Zusatz- mittel	Dosierung (Gew.-%) ¹⁾	Ausbreitmaß in cm nach		Luftgehalt (Vol.-%)	24 h Druckfest. MPa
			10 min.	40 min.		
10	Bsp. 1	0,20	56,25	48,50	2,1	19,40
15	Bsp. 2	0,20	57,50	50,50	2,3	16,30
20	Bsp. 3	0,20	59,00	51,00	1,7	13,44
25	Bsp. 4	0,20	59,50	49,00	2,0	13,16
30	Bsp. 5	0,20	58,75	50,25	1,4	14,01
35	Bsp. 6	0,20	60,75	51,75	1,8	14,93
40	Bsp. 7	0,20	59,00	52,00	3,0	10,50
	Bsp. 8	0,20	61,00	50,25	2,4	11,49
	Bsp. 9	0,20	56,25	48,75	2,9	14,98
	Bsp. 10	0,20	56,75	53,75	2,6	17,52
	Vgl. 1	0,46	54,50	45,25	1,7	16,80
	Vgl. 2	0,40	55,00	46,00	2,3	13,98
	Vgl. 3	0,20	53,25	44,25	2,5	15,33
	Vgl. 4	0,20	56,00	47,50	2,8 ²⁾	12,94

¹⁾ Polymerfeststoff auf das Zementgewicht bezogen²⁾ mit 1,2 Gew.-% Tributylphosphat entschäumt

Neben den Betonprüfungen, die mit den erfundungsgemäßen Produkten und den Vergleichspolymeren bei einem Wasser/Zement-Wert von 0,50 durchgeführt wurden (Tabelle 2), wurden Tests bei einem deutlich reduzierten Wasseranteil (0,40) vorgenommen. Mit diesem niedrigen Wert können Hochleistungsbetone mit einem besonders dichten Gefüge hergestellt werden.

Anwendungsbeispiel 3

Die Durchführung erfolgte wie im Anwendungsbeispiel 2 beschrieben, jedoch mit 2,12 kg Wasser statt 2,65 kg. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

55

60

65

DE 198 34 173 A 1

Tabelle 3

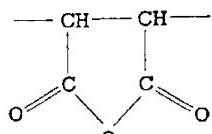
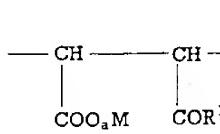
Zusatz- mittel	Dosierung (Gew.-%) ¹	Ausbreitmaß in cm nach		Luftgehalt (Vol.-%)	24 h Druckfest. MPa
		10 min.	40 min.		
Bsp. 1	0,40	58,75	49,00	1,7	20,20
Bsp. 2	0,40	61,00	54,00	1,8	17,00
Bsp. 3	0,40	59,25	53,25	1,3	16,57
Bsp. 4	0,40	60,00	51,75	2,0	12,76
Bsp. 5	0,40	58,00	52,00	1,9	13,98
Bsp. 6	0,40	62,25	54,75	1,6	17,23
Bsp. 7	0,40	55,75	48,75	2,7	12,91
Bsp. 8	0,40	59,50	49,00	2,0	13,44
Bsp. 9	0,40	56,00	50,00	2,7	17,33
Bsp. 10	0,40	59,75	54,00	2,1	19,18
Vgl. 1	1,20	48,00	< 35,00	1,6	18,81
Vgl. 2	1,00	53,75	47,50	2,2	16,09
Vgl. 3	0,40	40,75	< 35,00	2,4	5,98
Vgl. 4	0,40	43,00	< 35,00	3,9 ²	3,91
Vgl. 5	0,40	46,50	< 35,00	1,9	0,11

¹ Polymerfeststoff auf das Zementgewicht bezogen² mit 0,9 Gew.-% Tributylphosphat entschäumt

Patentansprüche

1. Copolymeren auf Basis von ungesättigten Dicarbonsäure-Derivaten und Oxyalkylen glykol-Alkenylethern enthal-
tend

a) 1 bis 90 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder Ib

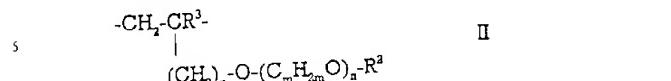


wobei M = Wasserstoff, ein- oder zweiwertiges Metallkation, Ammoniumionen, organischer Aminrest

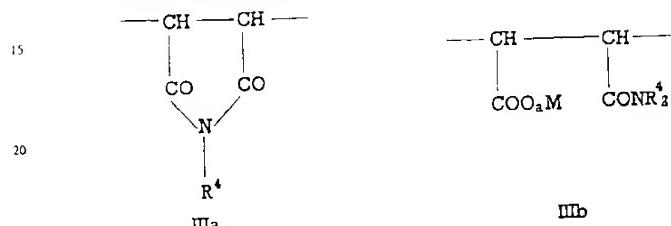
a = ½ oder 1

R¹ = -O_aM oder -O-(C_mH_{2m}O)_n-R² mit R² = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis

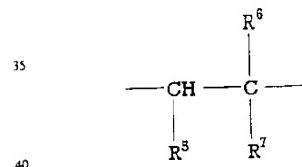
b) 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel II



wenn R¹ = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 5 C-Atomen
 10 p = 0 bis 3
 und R², m, n oben genannte Bedeutung besitzen.
 c) 0,5 bis 80 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb



25 worin R^4 = Wasserstoff, ggf. mit Hydroxylgruppen substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis
 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf. mit $-COOM$, $-(SO_3)M$
 und/oder $(PO_3)_2M_2$ -Gruppen substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, $-(C_mH_{2n}O)_aR^2$, $-CO-NH-R^1$ und
 M , a , R^2 , m , n oben genannte Bedeutung besitzen
 30 sowie
 d) 1,0 bis 90 Mol-% der Baugruppen der Formel IV



IV

45 worin R⁵ = Wasserstoff, Methyl- oder ggf. substituierte Methylengruppe, die unter Einbeziehung von R⁷ einen oder mehrere 5- bis 8-gliedrige Ringe bildet, R⁶ = Wasserstoff, Methyl- oder Ethylgruppe sowie R⁷ = Wasserstoff, aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 C-Atomen, cycloaliphatischer Rest mit 5 bis 8 C-Atomen, ggf. substituierter Arylrest mit 6 bis 14 C-Atomen, -OCOR⁴, -OR⁴, -COOR⁴ und R⁴ oben genannte Bedeutung besitzen.

50 2. Copolymeren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus 30 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel Ia und/oder IIa, 10 bis 40 Mol-% Baugruppen der Formel II, 3 bis 30 Mol-% Baugruppen der Formel IIIa und/oder IIIb sowie 10 bis 60 Mol-% Baugruppen der Formel IV enthalten.

55 3. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis der Struktureinheiten (I + II) zu (II + IV) bei ungefähr 1 : 1 liegt.

4. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß M ein ein- oder zweiwertiges Metallkation ausgewählt aus der Gruppe Calcium-, Kalium-, Magnesiumionen bedeutet.

55 5. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß im Falle von R² = Phenyl der Phenylrest noch durch Hydroxyl-, Carboxy- oder Sulfonsäure-Gruppen substituiert ist.

6. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in der Formel II p = 0 oder 1 und m = 2 und/oder 3 bedeuten.

60 7. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Summe der Baugruppen der Formeln I, II, III und IV Baugruppen enthalten, deren Monomere N-Vinylverbindungen, Vinyl- oder Allylsulfonsäuren sowie ggf. substituierte Acryl- bzw. Methacrylamide darstellen.

65 8. Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie ein mittleres Molekulargewicht von 1 000 bis 200 000 aufweisen.

9. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man 1 bis 90 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 0,5 bis 80 Mol-% eines Oxyalkylenglykol-Alkenylethers, 0,5 bis 80 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids und/oder -amids und 1,0 bis 90 Mol-% eines vinylischen

DE 198 34 173 A 1

Monomers mit Hilfe eines radikalischen Starters polymerisiert.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man 30 bis 60 Mol-% eines ungesättigten Dicarbonsäure-Derivats, 10 bis 40 Mol-% eines Oxyalkylenlykoi-Alkenylethers, 3 bis 30 Gew.-% eines ungesättigten Dicarbonsäureimids und/oder -amids und 10 bis 60 Mol-% eines vinylischen Monomers einsetzt. 5
11. Verfahren nach den Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß man noch zusätzlich bis zu 50 Mol-%, insbesondere bis zu 20 Mol-%, bezogen auf die Monomeren mit den Baugruppen gemäß den Formeln I, II, III und IV einer N-Vinylverbindung, einer Vinyl- oder Allylsulfonsäure oder eines Acryl- oder Methacrylamids copolymerisiert. 10
12. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation in wäßriger Lösung bei einer Temperatur von 20 bis 100°C durchführt. 15
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration der Monomere in der wäßrigen Lösung 20 bis 50 Gew.-% beträgt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 9 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polymerisation ohne Lösemittel mit Hilfe eines radikalischen Starters bei Temperaturen von 20 bis 150°C durchführt. 15
15. Verwendung der Copolymeren nach den Ansprüchen 1 bis 8 als Zusatzmittel für wäßrige Suspensionen auf Basis von anorganischen Bindemitteln, insbesondere Zement, Kalk, Gips, Halbhydrat und Anhydrit. 15
16. Verwendung der Copolymeren nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß sie in einer Menge von 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des anorganischen Bindemittels eingesetzt werden. 20
17. Verwendung nach Anspruch 15 oder 16 für Suspensionen mit einem geringen Wassergehalt von 15 bis 45 Gew.-% bezogen auf den Bindemittelgehalt. 20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -